

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-181137

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl. H01L 21/316
H01L 21/304
H01L 21/31

(21)Application number : 06-325771

(71)Applicant : OMI TADAHIRO

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : OMI TADAHIRO

(54) OXIDE FILM, METHOD OF FORMING THAT AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxide film, which is superior in performance, such as dielectric breakdown strength, and a method of forming the oxide film on the surface, which is free from contamination due to an organic material and is clean, of a silicon wafer and moreover, to provide a high-integration and high-performance semiconductor device.

CONSTITUTION: A method of forming an oxide film comprises at least an organic material removal process, wherein an organic material adhered to a base body is removed by feeding ozone-containing ultrapure water to the base body while the base body is rotated in an inert gas atmosphere, an oxide film peeling process, wherein an oxide film, which is formed in the organic material removal process, is brought into contact with a hydrofluoric acid to peel, and an oxide film formation process, wherein after the peeling of the oxide film in the oxide film peeling process, the base body is brought into contact with ozone-containing ultrapure water to form an oxide film on its surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3669728

[Date of registration] 22.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-181137

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316		U		
		Z		
21/304	3 4 1	L		
21/31		A		

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-325771	(71) 出願人	000205041 大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
(22) 出願日	平成6年(1994)12月27日	(72) 発明者	大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301
		(74) 代理人	井理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 酸化膜及びその形成方法、並びに半導体装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、有機物汚染のない清浄なシリコンウエハ表面に絶縁耐圧等の性能に優れた酸化膜及びその形成方法を提供し、さらには、高集積、高性能の半導体装置を提供することを目的とする。

【構成】 不活性ガス雰囲気中で、基体を回転しながら、オゾンを含む超純水を基体に供給することにより基体に付着した有機物を除去する有機物除去工程と、該有機物除去工程で生成する酸化膜をフッ化水素酸と接触させて剥離する酸化膜剥離工程と、その後にオゾンを含む超純水と接触させて酸化膜を形成する酸化膜形成工程とを、少なくとも含むことを特徴とする。

(2)

特開平8-181137

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気中で、基体を回転しながらオゾンを含む超純水を基体に供給することにより基体に付着した有機物を除去する有機物除去工程と、該有機物除去工程で生成する酸化膜をフッ化水素酸と接触させて剥離する酸化膜剥離工程と、その後にオゾンを含む超純水と接触させて酸化膜を形成する酸化膜形成工程とを、少なくとも含むことを特徴とする酸化膜形成方法。

【請求項2】 前記酸化膜形成工程において、オゾンを含む超純水を基体を回転させながら供給することを特徴とする請求項1に記載の酸化膜形成方法。

【請求項3】 前記超純水中のオゾン濃度は2ppm～10ppmとすることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化膜形成方法。

【請求項4】 前記基体の回転数を100～3000rpmとすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。

【請求項5】 前記オゾンを含む超純水の供給量を100～500cc/minとすることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。

【請求項6】 前記不活性ガス中の有機不純物濃度は、1ppb以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。

【請求項7】 前記不活性ガスは、前記基体の上方からダウンフローで流すことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。

【請求項8】 前記酸化膜形成工程で形成される酸化膜の厚さは、0.3～1.0nmであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法。

【請求項9】 液相中で基体表面に形成した酸化膜であって、該基体と酸化膜との界面及び酸化膜中の有機物量は、アラキジン酸カドミウム換算でCH₂基の数が2×10¹⁴cm⁻²以下であることを特徴とする酸化膜。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項に記載の酸化膜形成方法により酸化膜を形成後、熱酸化法あるいはイオンアシスト酸化法により成長させた酸化膜を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項11】 前記イオンアシスト酸化法の基体温度は400～450℃であることを特徴とする請求項10に記載の半導体装置。

【請求項12】 前記成長させた酸化膜の厚さは3～10nmであることを特徴とする請求項10または11に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化膜及びその形成方法、並びに半導体装置に係わり、特に半導体基板などに付着した有機不純物を除去し、極めて絶縁耐圧等の特性の優れた酸化膜を形成する方法に関する。

【0002】

【背景技術】 背景技術を、基体としてシリコンウエハを例にとって説明する。

【0003】 半導体製造プロセスにおけるシリコンウエハの洗浄は、半導体の生産工程の中で最も重要な工程の一つである。すなわち、シリコンウエハ上には多数の種々の不純物が付着しており、これら不純物の除去は、安定した特性の素子を歩留まり良く製造するためには必要不可欠である。特に、半導体デバイスの高集積化、高性能化にともない、デバイスの微細化、ウエハサイズの大口径化が進む中で、その重要性は益々高くなっている。

【0004】 これらの不純物を除去する方法として、種々の薬液を用いた洗浄がある。

【0005】 本発明者は、洗浄方法とその後で作製したデバイスの関係について、一連の研究を行う過程で、従来の洗浄方法では基板上の有機不純物を完全に除去することはできず、残留した有機不純物が酸化膜の絶縁耐圧に大きく影響することを見出した。例えば現在、有機不純物の除去に一般的に用いられる、H₂SO₄+H₂O₂+超純水洗浄、NH₄OH+H₂O₂+超純水洗浄、HCl+H₂O₂+超純水洗浄等では、洗浄後にも有機物が残留し、より高耐圧の酸化膜を形成するには有機物を完全に除去できる洗浄方法が必要であることが分かった。

【0006】 一方、従来の洗浄方法には、薬液別に独立した洗浄装置または洗浄槽を用い、シリコンウエハを、それぞれの薬液・超純水が貯蔵された洗浄槽に順次浸漬することによって行われるために、前工程におけるウエハ上への残存薬液の持ち込みが避けられず、洗浄槽中の薬液の相互汚染が生じるという問題がある。

【0007】 また、洗浄槽間の移送時に大気中を搬送するために、大気からの有機物汚染や自然酸化膜の生成を招いてしまう。さらに、汚染された薬液を複数回使用することや複数のシリコンウエハを同時に洗浄するため、一つのシリコンウエハから離脱した不純物が他のシリコンウエハに付着してしまうという問題がある。

【0008】 更にこれらの薬液は多量に用いるため廃液処理等の問題があり、また高温処理であるため操作性が悪く、クリーンルームへの負荷が大きくなるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決し、有機物汚染のない清浄なシリコンウエハ表面に絶縁耐圧等の性能に優れた酸化膜及びその形成方法を提供し、さらには、高集積、高性能の半導体装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の酸化膜形成方法は、不活性ガス雰囲気中で、基体を回転しながらオゾンを含む超純水を基体に供給することにより基体に付着した有機物を除去する有機物除去工程と、該有機物除去工程で生成する酸化膜をフッ化水素酸と接触させて剥離す

(3)

特開平8-181137

る酸化膜剥離工程と、その後にオゾンを含む超純水と接触させて酸化膜を形成する酸化膜形成工程とを、少なくとも含むことを特徴とする。

【0011】前記酸化膜形成工程において、オゾンを含む超純水を基体を回転させながら供給するのが好ましい。

【0012】前記超純水中のオゾン濃度は2ppm～10ppmとするのが好ましく、前記不活性ガス中の有機不純物濃度は、1ppb以下であるのが好ましい。

【0013】また、前記基体の回転数を100～3000rpmとするのが好ましく、前記オゾンを含む超純水の供給量を100～500cc/minとするのが好ましい。

【0014】本発明の酸化膜は、液相中で基体表面に形成した酸化膜であって、該基体と酸化膜との界面及び酸化膜中の有機物は、アラキジン酸換算で CH_2 基の数が $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とする。

【0015】本発明の半導体装置は、上記の酸化膜形成方法により酸化膜を形成後、熱酸化法あるいはイオンアシスト酸化法により成長させた酸化膜を有することを特徴とする。

【0016】

【作用】以下に本発明の作用を実施態様例と共に説明する。

【0017】本発明の酸化膜形成方法は、不活性ガス雰囲気中で行われ、少なくともオゾン添加超純水による有機不純物洗浄除去工程、HF+超純水による酸化膜剥離工程、オゾン添加超純水による酸化膜形成工程、を含む。

【0018】即ち、有機不純物除去工程では、基体を回転させながら基体表面にオゾン添加超純水を供給し、表面の有機物をオゾン添加超純水で酸化させる。この時、同時に基体表面に酸化膜が形成される。その後超純水（あるいはオゾン添加超純水）でリンスし不純物を洗い流す。

【0019】酸化膜剥離工程では、表面に生成した酸化膜をフッ化水素酸の超純水希釈液（0.1～1%程度）と接触させて剥離し、超純水でリンスして薬液及び不純物を洗い流す。

【0020】酸化膜形成工程では、有機不純物を除去した清浄な基体表面をオゾン添加超純水と接触させて、酸化膜を形成する。この酸化膜の厚さは、0.3～1.0nmが好ましい。

【0021】なお、酸化膜剥離工程及び酸化膜形成工程では、それぞれの薬液に浸漬させても良いが、基体を回転しながら薬液を供給して処理するのが好ましい。これにより、基体は常にフレッシュな薬液と接触し、基体面内で均一に処理が進むため、より絶縁性の高い酸化膜が形成できる。なお、基体回転数は、各工程に最適の回転数に制御することが好ましい。

【0022】最後に、基体を回転乾燥させて工程を終了する。ここまで、全ての工程は単一槽内で連続して行われるのが好ましい。

【0023】以下に酸化膜の膜質に影響する要因を個別に説明する。

【0024】（不活性ガス雰囲気）本発明では、密閉槽内に不活性ガスをダウンフローで流し続けることが好ましい。不活性ガス雰囲気とすることにより、基体表面が不純物成分に暴露されるのを防止し、有機物の付着、自然酸化膜の形成を防止することができる。

【0025】酸化膜剥離工程後に、自然酸化膜が生成するとオゾン添加超純水およびその後の熱処理等により形成される酸化膜は不均一となるため絶縁特性が低下する。また、自然酸化膜が生成すると表面の微小な荒れが増加し、オゾン添加超純水およびその後の熱処理等により形成される酸化膜の膜質が劣化する。従って、自然酸化膜の生成を極力防ぐのが望ましい。

【0026】自然酸化膜の形成には、水分単独あるいは酸素単独の存在によっては自然酸化膜の形成は生ぜず、水分と酸素の両者が並存して生成する。従って、雰囲気の不活性ガス雰囲気とすれば自然酸化膜の形成を防止することができる。かかる観点から、不活性ガス中における酸素の含有量は、100ppb以下とすることが好ましく、10ppb以下とすることがより好ましく、1ppb以下とすることが最も好ましい。また、ガス中の有機不純物量は、1ppb以下とすることが好ましく、10ppt以下とすることが最も好ましい。このような、不活性ガスとしては、窒素ガスが好ましい。

【0027】また、密閉槽内の圧力を外部圧力より高めになるように、気体を導入することが好ましい。密閉槽内の圧力を外部より高くなるようにすると、大気との密閉槽内への漏れを防止することができ、有機物付着、自然酸化膜生成をより一層効果的に防止することができる。

【0028】不活性ガスの密閉槽内への導入は、ダウンフローとすることが好ましい。ダウンフローとした場合、表面から離脱した生成物はガスの流れに沿って下方に落下するため基体への再付着を防止することができ、より清浄度の高い洗浄を行うことができる。

【0029】なお、不活性ガスは、基体表面に形成される薬液層を乱してしまわない程度の流速とすることが好ましい。

【0030】（オゾンを含む超純水）有機物除去工程に用いる場合、オゾン添加超純水中のオゾンの濃度は2ppm～10ppmとすることが好ましい。2ppm未満では有機物の酸化が不十分となる場合があり、10ppmを超えると、基体表面に形成される酸化膜の厚みが厚くなりすぎ、その除去に時間を要するとともに表面粗度の増加を招いてしまう場合があるからである。

【0031】酸化膜形成工程に用いる場合、オゾン添加

(4)

特開平8-181137

超純水中のオゾンの濃度は2ppm~10ppmとすることが好ましい。この範囲で、絶縁耐圧の高い酸化膜が得られるとともに、定電流ストレス下における酸化膜のTDB特性においても最大注入電荷量Q_{BD}が増加する。

【0032】オゾン添加超純水は、例えば超純水を電気分解して得ることができる。なお、オゾンの分解による濃度低下を最小限に抑えるため、ユースポイント最近傍で作製するのが好ましい。

【0033】(オゾンを含む超純水等薬液の供給及び基体回転) 本発明において、基体を回転しながら薬液等を供給し、有機物除去、酸化膜剥離、酸化膜形成を効率的且つ均一に行うためには、薬液あるいは超純水の供給は不連続ではなく、流体として連続して行うことが好ましい。即ち、薬液あるいは超純水を、断続的にではなく、水道の蛇口から出てくるような状態で連続的に供給することが重要である。

【0034】この理由は明かではないが、例えば有機物除去の場合は次のようなものではないかと考えられる。即ち、連続的な薬液流の供給により薬液が基体の表面に供給されると、薬液は、遠心力のため半径方向に広がり表面を被覆し、表面のコンタミネーション源と反応して反応生成物を生成する。この反応生成物は遠心力により薬液とともに表面から即座に除去され、新たな表面が露出する。一方、薬液は連続的に供給されるので、新たに露出した基体の表面と新鮮な薬液とが反応する。このように、絶えず新たな表面と新鮮な薬液との接触が生じているため優れた清浄度で洗浄を行うことができると考えられる。一方、噴射供給の場合には、薬液は噴霧状で供給されるため基体の表面を均一には覆わず、そのため清浄化度の高い洗浄が達成できないものと推測される。

【0035】以上の連続流をつくり出すノズルとしては、内径が出口まで均一直管型を用いることが好ましい。そして、出口口の面を基体に対し水平になるように配置することが好ましい。かかるノズルを用いた場合、出口口から流出する薬液あるいは超純水は、出口口直下にそのまま連続流体として落下し、落下点が基体の回転中心となるようにすれば、落下した薬液は遠心力により面内均一に広がるため面内均一な洗浄を行うことが可能となる。つまり、出口口が較られているような場合は、出液面から出た薬液は霧状となり連続流体の供給ができなくなる。また、出液面が水平でない場合には、出口口から薬液の量が異なったり、出口口直下に薬液が落下せず、面内均一な薬液の供給ができなくなる。

【0036】なお、薬液の供給位置は基体の回転中心とすることがより面内均一性を高める点で好ましい。

【0037】また、本発明では、上記工程の他に複数の薬液洗浄工程を適宜行っても良い。この場合、同一の槽内で行うことができるため、基体の移送時における大気との接触により、有機物の付着、自然酸化膜の生成、粒

子の付着等を防止できる。

【0038】本発明において、基体の回転数は清浄化度、酸化膜の均一性にとって重要なファクターであり、100~3000rpmとすることが好ましく、2500~3000rpmとすることがより好ましい。

【0039】100rpm未満では、薬液の量が少なくと表面全体を薬液で覆うことができず、乾燥部の発生を招いてしまい、洗浄、剥離及び酸化膜形成効率の低下を招くことがある。また、薬液量が多いと薬液は遠心力による広がりを起こす前にあふれる感じで表面から流れてしまうことがある。従って、100rpm未満では最適な薬液供給量に制御することが困難となる。

【0040】3000rpmを超えると、薬液の一部はミスト状となり、このミスト状の薬液は槽の内壁にぶつかり基体の表面に再付着してせっかくきれいに洗浄された表面を汚染してしまうことがある。

【0041】薬液の供給量は、100ml/min~500ml/minが好ましく、300ml/min~500ml/minがより好ましい。処理自体は短時間に終了するため、大流量でも使用薬液量は従来の方法と比べても大幅に減少する。

【0042】(打ち水工程) 本発明では、薬液処理を行う前に、基体の回転数を100~400rpmとして打ち水を行うことが好ましい。また、超純水の供給量は、基体の表面積によっても変化はするが、3インチ~8インチ径のウエハの場合は、2.5~10ccの超純水を基体表面に供給することが好ましい。

【0043】すなわち、2.5cc未満では表面を完全には純水が被覆することができず、また、10ccを超えると、ある一部の超純水のみが流れその流れた跡に一つの流路が形成されてしまい、その後薬液供給を行うと、その流路に優先的に薬液が流れ均一な洗浄ができなくなってしまう。

【0044】一方、回転数が100rpm未満では、表面全体を打ち水で覆うことができない場合が生じる。すなわち、乾燥部が一部に生じることがある。一方、400rpmを超えると、表面に形成された打ち水層の一部が破壊されてしまう場合があり、その破壊された部分に優先的に薬液が流入し面内不均一な洗浄が行われてしまう場合がある。

【0045】(裏面洗浄) 基体の表面に薬液を供給するとともに、裏面に薬液を噴射して供給することが好ましい。基体表面から薬液が回り込む場合もあり、裏面の洗浄が不均一となる場合があるためである。

【0046】(内壁面洗浄) 回転洗浄の場合、遠心力により表面から薬液が飛散するが、この飛散した薬液は洗浄槽内壁に付着し、内壁に付着した薬液が内壁から離脱して基体表面に再付着することがある。そこで、薬液洗浄工程中及び超純水洗浄工程中に、槽の内壁面を超純水により常時洗浄し、付着薬液を内壁面から洗い出すこと

(5)

特開平8-181137

がより高潔な洗浄を行う上で好ましい。これにより、汚染された薬液による基体への二次汚染を防止し清浄な基体表面が得られる。

【0047】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明する。

【0048】（実施例1）本実施例で用いた酸化膜形成装置を図1に示す。図1において、1は密閉槽本体、2は蓋、3は複数の薬液供給ノズルを束ねたノズルラック、4は裏面洗浄用ノズル、5は回転ウエハ保持台、6は回転モーター、7は不活性ガス導入口、8は廃液口、9はシリコンウエハである。

【0049】図1の不活性ガス導入口7から窒素ガス（純度99.9999%）を導入しておき、6インチシリコンウエハ15をウエハ保持台4にセットして、蓋2を閉める。ノズルラック3の第1ノズルからウエハ表面に2.5~10cc超純水を供給し、300rpmで回転させウエハ表面を均一に濡らした。これにより濡れ性が向上し、他工程がスムーズになる。

【0050】続いて、基板回転数3000rpmで、第2ノズルよりオゾン添加超純水（2ppm）を300cc/minで3分間供給し表面の有機物を酸化させ、同時にウエハ表面に酸化膜を形成した後、第2ノズルのオゾンを止めて超純水でリンスし、オゾン添加超純水及び不純物を洗い流した。

【0051】次に、基板回転数3000rpmで、第3ノズルから0.5%フッ化水素酸水溶液を300cc/minで2分間供給し、表面の酸化膜を剥離した後、第1ノズルから超純水を供給し、薬液及び不純物を洗い流した。

【0052】次に、基板回転数3000rpmで、第2ノズルよりオゾン添加超純水を500cc/minで3分間供給し、ウエハ表面に酸化膜を0.6nm形成した。

【0053】最後に、3000rpmで回転させ、ウエハを乾燥した。

【0054】これらの工程中は、表面洗浄と同じ薬液を裏面に向かって裏面洗浄ノズル3より常時供給し裏面をも同時に洗浄した。

【0055】まず、本発明の洗浄方法及び従来の洗浄方法の有機物除去効果を比較するために、種々の方法で有機物除去洗浄を行った後、0.5%フッ化水素酸水溶液で酸化膜を剥離した段階で、シリコン表面に付着している有機物量を測定した。

【0056】なお、洗浄方法として、（1）80~90℃のアンモニア/過酸化水素/超純水（0.05:1:5）を用いて浸漬によるバッチ洗浄、（2）80~90

℃の塩酸/過酸化水素/超純水（1:1:6）を用いて浸漬によるバッチ洗浄、（3）80~90℃の過酸化水素（30%）を用いて浸漬によるバッチ洗浄、（4）80~90℃の硫酸/過酸化水素（4:1）を用いて浸漬によるバッチ洗浄、（5）オゾン添加超純水（2ppm）を用いて浸漬によるバッチ洗浄、（6）本実施例のスピンの洗浄、について行った。

【0057】シリコンウエハを上記洗浄方法で洗浄した後の基板表面のATRスペクトルを図2に示す。なお、図2の縦軸のスケールは、アラキジン酸カドミウムまたはステアリン酸アミンの膜をラングミュア・プロジェクト法により、シリコンウエハ上に単分子膜を種々の面積形成したものについて、CH₂伸縮振動のバンド強度と付着量の検量線を作成し、これから有機不純物の付着量を求めたものである。

【0058】図2から明らかなように、オゾン添加超純水の有機物除去効果は、他の薬液に比べ優れた洗浄効果を有し、さらにスピン洗浄することによりその効果は一層向上し、有機物を完全に除去できることが分かる。これは、オゾンが有機物分解除去に優れていることを示すと共に、スピン洗浄では、清浄な窒素雰囲気中で洗浄が行われること、常にフレッシュな液が供給されること、ウエハの高速回転に伴う遠心力や高速液流等により、除去効果が向上するものと考えられる。

【0059】次に、3種類の界面活性剤をウエハに付着させ故意に汚染したウエハについて、同様な試験を行った。結果を図3に示す。図3において、それぞれのスペクトルは、（a）カチオン性、（b）アニオン性、

（c）非イオン性界面活性剤の水溶液に浸漬した後、それぞれの方法で洗浄した後のATRスペクトルである。なお、図中の番号（4）~（6）は図2の洗浄方法の番号と対応する。

【0060】図3が示すように、本実施例の洗浄は、界面活性剤のような有機不純物に対しても、優れた効果があることが分かる。

【0061】続いて、上記オゾン添加超純水及び従来の薬液（図2の（1）~（5）に対応する薬液）で酸化膜を0.5~0.7nm形成した後、1000℃の酸化炉でドライ酸化して4.8~5.3nmまで酸化膜を成長させた。その後、 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ のAl電極を設けてMOSダイオードを作製し、それぞれの絶縁耐圧を測定した。結果を表1に示す。なお、表1の平均絶縁耐圧とは、電流が $1 \times 10^{-4} \text{A}$ 流れる電圧値について、100個のMOSダイオードの平均値を示すものである。

【0062】

【表1】

(6)

特開平8-181137

酸化膜形成方法	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
平均絶縁耐圧 (MV/cm)	11.3	10.4	12.0	12.2	12.5	14.8

表1が示すように、本実施例のゲート酸化膜(6)は極めて高い絶縁耐圧を示すことが分かる。また、図2との関係から、ウエハ上の残留有機不純物の汚染が、後に形成されるゲート酸化膜の絶縁耐圧の劣化に大きく影響していることが分かる。

【0063】また、一定ストレス電流下におけるTDD特性の測定から、最大注入電荷量 Q_{BD} は、本実施例のゲート酸化膜(6)が最も大きな値となることが分かった。

【0064】(実施例2)本実施例においては、実施例1と同様にして液中で酸化膜を形成した後、Arと酸素ガス(300:8)の混合ガスのプラズマ中で、基板温度450℃の低温で酸化膜を成長させるアルゴンイオン

アシスト酸化法により、ゲート酸化膜(7nm)を成長させ、実施例1と同様にしてMOSダイオードを作製した。アルゴンイオンのエネルギーは9eVとなるようにバイアスを印加した。また、従来のMOSダイオードについても、同様にして作製した。

【0065】作製したMOSダイオードのゲート酸化膜の絶縁耐圧を表2に示す。薬液の番号は表1と対応しており、また参考のため液中で酸化膜を形成しないで直接イオンアシスト酸化法で酸化膜を形成したものを(参考例)として示した。

【0066】

【表2】

酸化膜形成方法	(4)	(5)	(6)	参考例
平均絶縁耐圧 (MV/cm)	6.3	8.1	10.5	4.9

表2から明らかなように、本実施例のゲート酸化膜は低温での酸化膜成長であるにもかかわらず、高い絶縁耐圧が得られ、極薄酸化膜の信頼性が大きく向上する。即ち、本発明により半導体デバイスの低温プロセスを実現することが可能となる。

【0067】また、参考例との比較により、イオンアシスト酸化前に液中で酸化膜を形成しておくことにより、ゲート酸化膜の耐圧は2倍以上向上することが分かる。

【0068】以上の実施例においては、液中で酸化膜を形成後、イオンアシスト酸化装置へのウエハの設置はN₂ガスシール中を搬送して行った。これは、図4に示すようにウエハをクリーンルーム中に放置するだけで表面に有機物が付着するため、大気中を搬送することにより、再び表面に有機不純物等が付着するのを防ぐためである。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、例えばシリコンウエハの酸化膜を特性を大幅に改善することが可能となり、また低温プロセスにおいても高特性の酸化膜を形成することが可能となるため、より高性能、高集積半導体デバイスを実現することができる。

【0070】また、硫酸、塩酸等を使用しなくて良いため廃液処理等が容易になるとともに、完全な密閉系での工程であるため、現場作業員の危険性も減少できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化膜形成に好適な装置の射視図である。

【図2】洗浄後の有機不純物の残留量を示すグラフである。

【図3】界面活性剤の除去効果を示すグラフである。

【図4】クリーンルーム中に放置した場合の有機不純物の付着量の変化を示すグラフである。

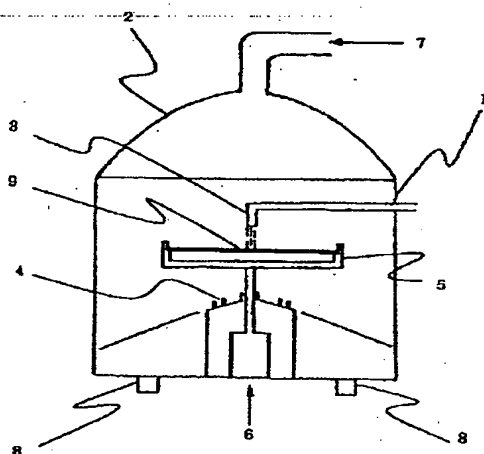
【符号の説明】

- 1 密閉槽本体、
- 2 蓋、
- 3 複数の薬液供給ノズルを束ねたノズルラック、
- 4 裏面洗浄用ノズル、
- 5 回転ウエハ保持台、
- 6 回転モーター、
- 7 不活性ガス導入口、
- 8 廃液口、
- 9 シリコンウエハ。

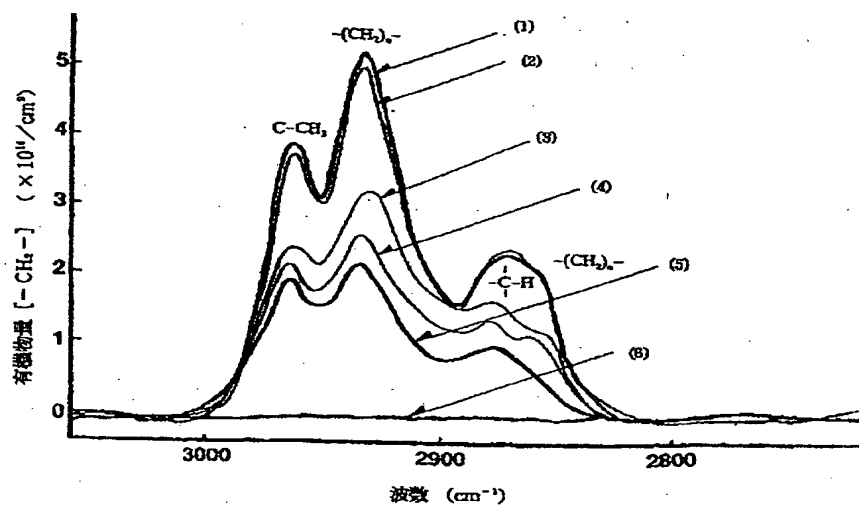
(7)

特開平8-181137

【図1】



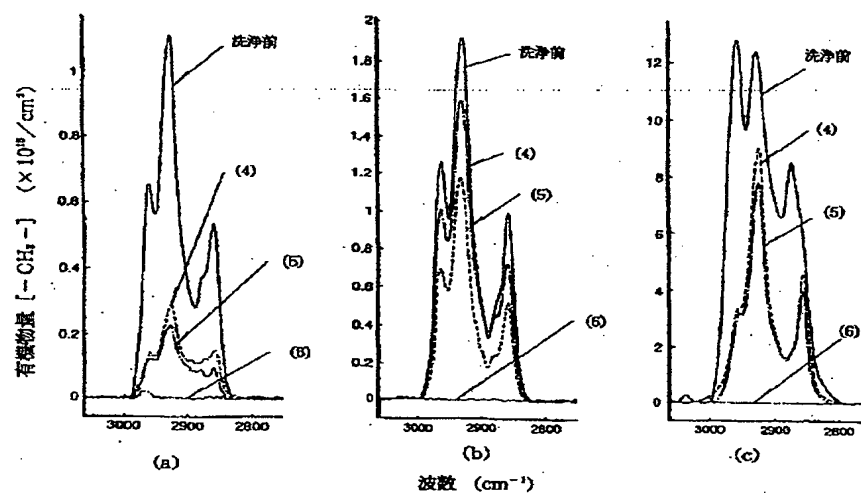
【図2】



(8)

特開平8-181137

【図3】



【図4】

